MIE 三重大学 Mie University Scholarly E-collections
学術機関リポジトリ 研究教育成果コレクション

Departmental Bulletin Paper / 紀要論文

活性炭を利用した養液栽培廃液の浄化処理 : 硝酸態窒素定量分析法の検討

Purification of Waste Nutrient Solution Using Activated Carbon. : A Study on the Quantitative Analysi sof Nitrate Nitrogen Contained in Solutions.

繆, 冶煉; 長谷井, 寛; 三島, 隆; 法貴, 誠
MIAO, Yelian; Hasei, Hiroshi; Mishima, Takashi; Hoki, Makoto

三重大学生物資源学部附属農場研究報告 = The bulletin of the Experimental Farm, Faculty of Bioresources, Mie University. 2001, 12, p. 24-29.

http://hdl.handle.net/10076/3430

三重大生資農場研報 12：24～29（2001）

活性炭を利用した養液栽培廃液の浄化処理
—硝酸態窒素定量分析法の検討—

繆 冶煉*・長谷井寛**・三島 隆*・法貴 誠***
*三重大学生物資源学部附属農場
**三重大学大学院生物資源学研究科
***三重大学生物資源学部システム制御研究室

Purification of Waste Nutrient Solution Using Activated Carbon
—A Study on the Quantitative Analysis of Nitrate Nitrogen Contained in Solutions—

Yelian MIAO*, Hiroshi HASEI**, Takashi MISHIMA*, Makoto HOKI***
*Experimental Farm, Faculty of Bioresources, Mie University
**Graduate School of Bioresources, Mie Univesity
***Department of System Control, Faculty of Bioresources, Mie University

Abstract

Spectrophotometric determination of nitrate nitrogen contained in solutions was studied using Griess Romijm Nitrate Reagent and Nitra Ver 5 Nitrate Reagent for the color reaction. The changes in the absorbance of solution with time and the concentration of nitrate nitrogen were investigated. In the color reaction with Griess Romijm Nitrate Reagent, the absorbance of solution started decreasing in 10 min, and it increased with the concentration of nitrate nitrogen in the range of 0.1-10 ppm. An insoluble compound was produced in the solution when the concentration of nitrate nitrogen was above 20 ppm. In the color reaction with Nitra Ver 5 Nitrate Reagent, however, the absorbance of solution became constant in 15 min, and it had a linear relationship with the concentration of nitrate nitrogen in the range of 0.1-10 ppm, as well as in 10-50 ppm. No insoluble compound was produced in the solution with a concentration of nitrate nitrogen up to 50 ppm.

Key word: activated carbon, purification, waste nutrient solution, nitrate nitrogen, spectrophotometric determination

I 緒 言

養液栽培は，①周年生産によって労働の年間配分を均等化できる，②培養液など環境の精密な管理によって多収量および高品質化生産が可能，③病害虫の発生が少ないので減農薬栽培が可能，④連作障害がない，⑤作業環境がよく，自動化・省力化しやすい，などの長所をもっており，農業従事者の減少と高齢化問題への有力な対応策と

して普及している。しかし，養液栽培では培養液の廃液が発生し，その無秩序な排出は河川の富栄養化を引き起こすことがある。廃液の発生抑制や浄化処理などの技術開発が強く望まれている。

また，農林業生産で大量に発生している木材チップや籾殻などの廃棄物がほとんど利用されておらず，場所によってはその処理が大きな問題になっている。これらの問題を解決するためには，農林廃棄物から低品位活性炭を製造して，養液栽培廃液の浄化処理および土壌改良に循環利用するのが有効であると考えられる[1)2)3)]。水中の硝酸態窒素に対して，木炭が 11mg/g，ココナッツシェル活性炭が 32mg/g の吸着能力をもち，その吸着速度は Langumuri の式によって表されること[1)]や，ガーベラの鉢物栽培では，培養土に 25～33%の籾殻くん炭を 17～25%の堆肥と併用すると，酸性土壌の pH が適正化され，ガーベラの生育が促進されること[2)3)]が報告された。

吸着材の硝酸態窒素に対する吸着能力を評価するために，硝酸態窒素の定量分析が必要不可欠である。硝酸態窒素の定量にはイオンクロマトグラフ法と吸光光度法がある[4)]。イオンクロマトグラフ法は高価な装置が必要であり，前処理に手間がかかる。吸光光度法は呈色試薬によってブルシン・スルファニル酸法[4)]，カドミウム還元法[5)]，グリースロミイン法[6)7)]などに分けられるが，ブルシン・スルファニル酸法は温度条件のコントロールが難しいといった欠点がある[4)]。そこで本研究では，グリースロミイン法とカドミウム還元法により水中の硝酸態窒素の定量分析実験を行い，試薬の発色特性について検討を行った。

Ⅱ　実験方法

1．試薬

(1) 1000ppm イオンクロマトグラフ用硝酸態窒素(NO_3-N)標準溶液（和光純薬工業)。

(2) グリースロミイン(Griess Romijm, GR)硝酸用試薬(和光純薬工業)。GR 試薬にはα-ナフリルアミン(8%)，スルファニル酸(80%)，粉末亜鉛(12%)が含まれている[6)]。

(3) Nitra Ver 5 硝酸試薬 (HACH 社)。

2. 分析方法

1) グリースロミイン(Griess Romijm, GR)法

NO_3-N を GR 試薬中の亜鉛で亜硝酸態窒素に還元させてからα-ナフチルアミンおよびスルファニル酸が作用すると，桃ー紫紅色に発色する[7)]。本実験では，NO_3-N 標準溶液を用いて調製した試料溶液 10ml をメスピペットで試験管に取り，GR 試薬約 0.03g を加えて一定時間撹拌してから，吸光度測定感度が 0.001 の分光光度計(UV-150 型，島津製作所)を用いて波長 520nm で比色した。撹拌は 5 分間に 1 回で約 10 秒間振り混ぜた。また，比色測定の際に，蒸留水に GR 試薬約 0.03 g を加えたものをリファレンスとして分光光度計のゼロ調整を行った。実験条件として，GR 試薬添加後の撹拌時間を 10～80min，試料溶液の NO_3-N 濃度を 0.1～50ppm の範囲で変化させた。すべての分析操作は室温(15℃前後)条件下で行った。

2) カドミウム還元法

上記の GR 法と同様に NO_3-N を亜硝酸態窒素に還元させる方法であるが，還元物質が亜鉛ではなくカドミウムである。亜硝酸態窒素が試薬中のスルファニル酸と反応するとジアゾ化し[4]，またジアゾニウム塩がゲンシチン酸と反応して褐色に発色する[5]。本実験では，NO_3-N 標準濃度を用いて調製した試料溶液 25ml を容量 25ml のセルに取り Nitra Ver 5 硝酸試薬 1 包を加え，1 分間激しく撹拌して一定時間静置してから，分光光度計(UV-150 型，島津製作所)を用いて波長 500nm で比色した。比色測定の際に，同濃度の試料溶液をリファレンスとして分光光度計のゼロ調整を行った。また，同試料の NO_3-N 濃度を測定感度 0.1ppm の水質分析計(DR/2000 型，HACH 社)で直接測定した。実験条件として，撹拌後の静置時間を 5～40min，試料溶液の NO_3-N 濃度を 0.1～50ppm の範囲で変化させた。すべての分析操作は室温(15℃前後)条件下で行った。

Ⅲ　結果および考察

1. GR試薬の発色特性

1) 吸光度の経時変化

10ppm NO_3-N 溶液に GR 試薬を加えた後の吸光度の経時変化を図 1 に示す。溶液の吸光度は，GR 添加数分後に最大になり，10 分から低下しはじめ，80 分まで安定にならなかった。吸光度の低下速度が操作温度によっても異なることから，GR 法による未知試料の濃度測定においては分析温度と試薬添加後の撹拌時間を同時に考慮する必要があると考えられる。

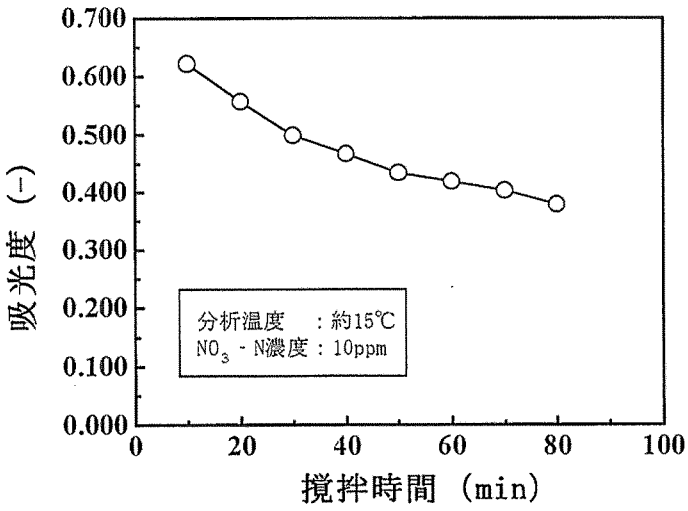

図1　GR試薬による発色の経時変化

2) 吸光度と NO_3-N 濃度の関係

NO_3-N 濃度による吸光度の変化を図 2 に示す。本実験では，標準溶液より調製した 0.1～

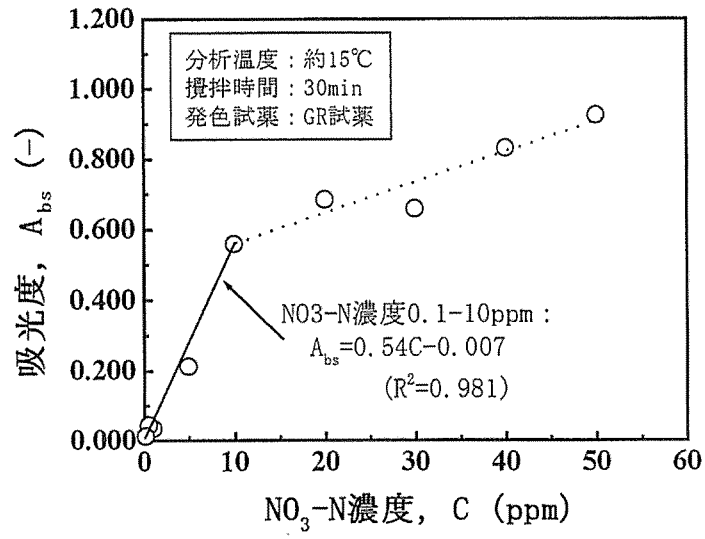

図2　吸光度とNO_3-N濃度の関係

50ppm の NO_3-N 溶液を試料として用いた。GR 試薬添加後の撹拌時間を 30min に設定した。濃度が 20ppm 以上の試料溶液に GR 試薬を加えると，懸濁状の不溶物が発生した。この不溶物が吸光度測定の際にセル内で遊動するため，吸光度の表示値がやや上下変動した。10ppm 以下の濃度範囲では不溶物の発生がなく，吸光度は安定していた。0.1ppm と 10ppm の溶液の吸光度がそれぞれ 0.012，0.558 であった。0.1～10ppm の濃度範囲において実線で示したように，吸光度 A_{bs}(-) と NO_3-N 濃度 C(ppm) の間に次の直線関係があった。

$$A_{bs}=0.054C-0.007 \quad (R^2=0.981) \qquad (1)$$

20ppm 以上の濃度範囲における吸光度の変化(点線)は濃度が 10ppm 以下の場合と異なっている。不溶物生成の反応物質を究明するために，110℃，4 時間乾燥した硝酸カリウムで NO_3-N 標準溶液を調製して GR 試薬により発色させたところ，25ppm 以上の濃度では同様に不溶物が発生した。

2. Nitra Ver 5 試薬の発色特性

1) 吸光度の経時変化

10ppm の NO_3-N 溶液に Nitra Ver 5 試薬を加えて 1 分間撹拌した後，静置時間を変えて測定した吸光度を図 3 に示す。試料溶液は Nitra Ver 5 試薬添加後に除々に発色し，約 15℃の室温条件下では吸光度が 5 分間で 0.132，15 分間で 0.144 に達し，その後は一定であった。吸光度が安定になるまでの時間は分析温度によって異なる。Nitra Ver 5 試薬による NO_3-N 溶液の発色定量においては，5min の静置時間が提唱されている[5]が，それは分析温度が 15℃より高い場合に

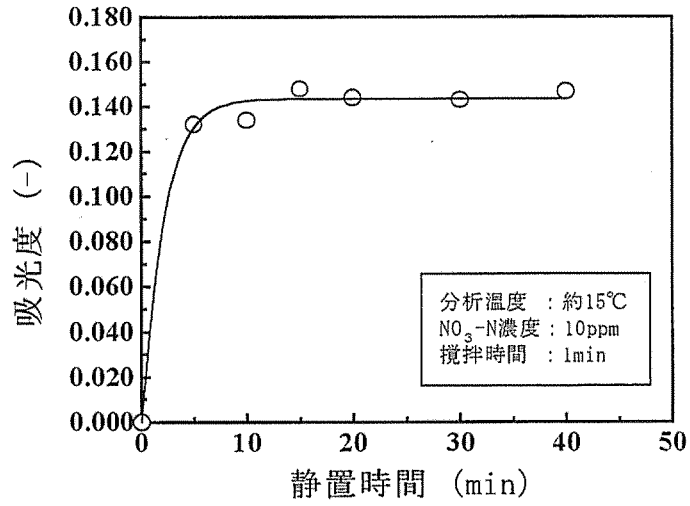

図3 Nitra Ver 5試薬による発色の経時変化

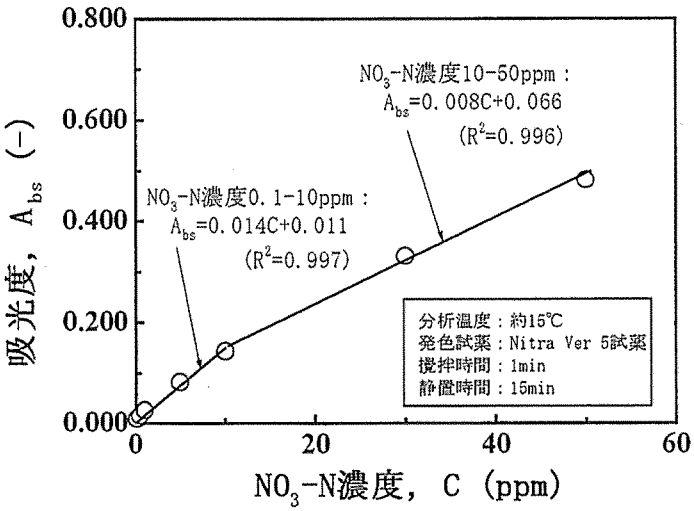

図4 吸光度とNO_3-N濃度の関係

適用するもの推測される。

2) 吸光度と NO_3-N 濃度の関係

溶液の NO_3-N 濃度を 0.1～50ppm の範囲で変えて測定した吸光度を図 4 に示す。吸光度の経時変化(図3)により，本実験ではNitra Ver 5試薬添加後の撹拌時間を1min，静置時間を15minに設定した。Nitra Ver 5 試薬添加による不溶物の発生が見られず，吸光度の測定が安定していた。吸光度 A_{bs} (-) と NO_3-N 濃度C(ppm)の関係は(2)式と(3)式で表すことができる。

0.1～10ppm の NO_3-N 濃度範囲において，

$$A_{bs}=0.014C+0.011 \quad (R^2=0.997) \qquad (2)$$

10～50ppm の NO_3-N 濃度範囲において，

$$A_{bs}=0.008C+0.066 \quad (R^2=0.996) \qquad (3)$$

吸光光度法の定量範囲はおよそ 0.1～10ppm 程度であるといわれている[8]が，NO_3-N の定量分析では，濃度範囲別の検量線を求めることによってより広い範囲での定量が可能であることがわかった。

図 5 に分光光度計と水質分析計による NO_3-N 濃度の測定精度を示す。分光光度計の測定濃度は(2)式および(3)式を用いて吸光度より算出したものであり，また，水質分析計の測定濃度は測定時の表示値である。全体的に，分光光度計と水質分析計とともに測定濃度は標準濃度とよく一致しており，特に1～10ppm 濃度では測定濃度と標準濃度の相対誤差が5%以下であった。ただし，水質分析計による NO_3-N 定量の上限が 30.0ppm，感度が 0.1ppm になっている[5]。それに対し，分光光度計は 0.001 の吸光度測定感度で比較的高濃度の溶液に対応できるものと考えられる。

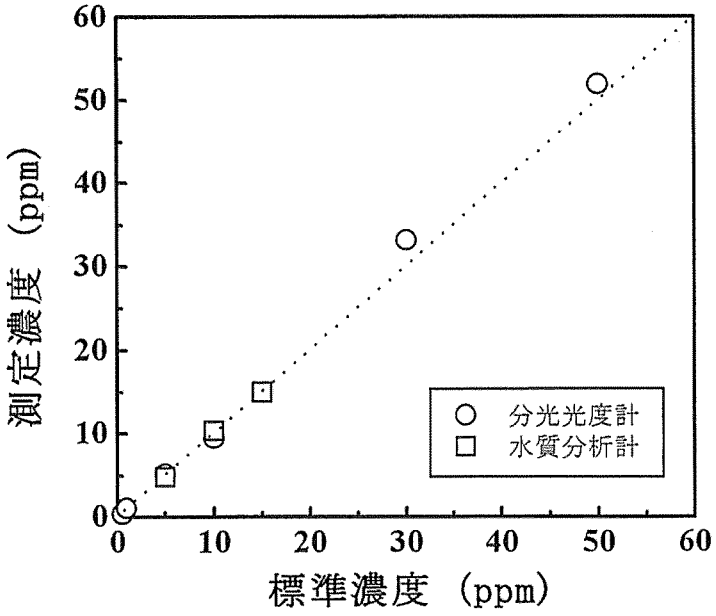

図5　硝酸態窒素の測定精度

Ⅳ 要 約

硝酸態窒素(NO_3-N)溶液をグリースロミイン(GR)硝酸用試薬および Nitra Ver 5 硝酸試薬より発色させ，吸光度の経時変化，および吸光度と濃度の関係を調べた。得られた結果は次のとおりである。

1) 室温(約 15℃)条件下では，GR 試薬で発色した溶液の吸光度は試薬添加 10 分後に時間とともに減少したが，Nitra Ver 5 で発色した溶液の吸光度は静置 15 分後に安定した。

2) GR 試薬による発色の場合，0.1～10ppm の濃度範囲において吸光度は NO_3-N 濃度の増加とともに直線的に増加した。NO_3-N 濃度が 20ppm 以上の溶液では不溶物が生成した。

3) Nitra Ver 5 試薬による発色の場合，NO_3-N 濃度が 50ppm まで不溶物の発生が見られなかった。0.1～10ppm と 10～50ppm の NO_3-N 濃度範囲において，吸光度と NO_3-N 濃度の直線関係が得られた。

参考文献

1) Miao Y., K. Horibe and M. Hoki: Utilization of Charcoal in Environmental Protection, Proceedings of the International Agric. Eng. Conference, pp. 406-412, Bangkok, Thailand, 2000
2) 繆 冶煉，堀部和雄，法貴 誠など：鉢物栽培における籾殻くん炭の利用，三重大学生物資源学部紀要，No. 23，pp. 31-36，1999
3) 繆 冶煉，堀部和雄，法貴 誠など:籾殻くん炭の処理および利用，第 59 回農業機械学会年次大会講演要旨，pp. 185-186，新潟大学，2000
4) 日本水道協会編：上水試験法，p193-196，日本水道協会，1993
5) HACH 社編：GR/2000 取扱説明書，pp. 2. 2. 91-2. 2. 94，(株)セントラル科学
6) 和光純薬工業株式会社編：製品説明資料
7) 菅原 健，道野鶴松:基礎応用 定量分析，朝倉書店，1979
8) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析(第 4 版)，p. 89，化学同人，1994